

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

87 EP 0 548 775 B1

10 DE 692 10 784 T 2

51 Int. Cl. 6:  
C 03 C 17/00  
C 03 C 17/30  
C 03 C 17/28

30 Unionspriorität: 32 33 31  
25.12.91 JP 343656/91

73 Patentinhaber:  
Central Glass Co. Ltd., Ube City, Yamaguchi, JP

74 Vertreter:  
Manitz, Finsterwald & Partner, 80538 München

84 Benannte Vertragstaaten:  
DE, FR, GB, IT

72 Erfinder:  
Takahashi, Osamu, Matsusaka City, Mie Prefecture,  
JP; Arai, Hiroaki, Matsusaka City, Mie Prefecture, JP

54 Wasserabstossende Metalloxidschicht auf einem Glassubstrat und Herstellungsverfahren

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 10 784 T 2

DE 692 10 784 T 2

92 121 390.6

B e s c h r e i b u n g

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft einen wasserabstossenden Metallocidfilm, der auf einem Glassubstrat aufgeschichtet ist, und ein Verfahren zur Herstellung des Films. Das Filmbildungsverfahren gehört zu dem Sol-Gel-Prozeß unter Verwendung einer Lösung eines Metallalkoxids. Die wasserabstossende Beschichtung ist beispielsweise für den Auftrag auf Fensterscheiben von Kraftfahrzeugen, Schiffen, Flugzeugen und Bauten geeignet, welche Regenwasser ausgesetzt sind.

Es ist wohlbekannt, eine Oberfläche einer Glasplatte mit einem harten und abriebfesten Film eines Metallocids wie Siliciumoxid zu beschichten. Der Metallocidfilm kann beispielsweise nach dem Sol-Gel-Prozeß unter Verwendung einer Lösung einer organischen Metallverbindung wie eines Metallalkoxids gebildet werden.

Bislang gab es Vorschläge, beispielsweise eine Verbindung mit einer Fluoralkylsilangruppe oder Dimethylsiloxan auf eine Glasplattenoberfläche zum Zweck der Verbesserung der Wasserabstoßeigenschaften der Glasplatte aufzubringen.

Beispielsweise beschreiben die JP-A-58-122979 und die JP-A-58-172245 ein Wasser und Öl abstossendes Mittel, das eine Silanverbindung, welche eine Polyfluoralkylgruppe enthält, oder ein partiell hydrolysiertes Kondensationsprodukt der Silanverbindung, und eine Alkoxy silanverbindung oder eine Halogensilanverbindung enthält. Die Silanverbindung und das Kondensationsprodukt haben eine Gruppe,  $-\text{CON}(\text{R}^2)-\text{Q}-$  oder

$-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)-\text{Q}-$ , worin "Q" eine zweiseitige organische Gruppe wiedergibt und " $\text{R}^2$ " ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe wiedergibt.

Die JP-A-58-167448 beschreibt einen Metalloxidfilm, der auf einem Glassubstrat aufgeschichtet ist und eine Dicke von nicht größer als 1  $\mu\text{m}$  besitzt. Der Film wird durch Auftragen einer Silanverbindung, welche eine Polyfluoralkylgruppe enthält, oder eines partiell hydrolysierten Kondensationsproduktes der Silanverbindung auf das Glassubstrat hergestellt.

Die JP-A-64-68477 beschreibt einen wasserabstossenden und haltbaren Metalloxidfilm, der auf eine Stahlplatte aufgeschichtet ist. Der Film wird durch Auftrag einer Alkohollösung auf die Stahlplatte und durch Erhitzen der beschichteten Stahlplatte auf eine Temperatur von nicht niedriger als 100°C aufgebracht. Die Alkohollösung enthält nicht weniger als 0,05 Gew.-% wenigstens einer Verbindung in Form eines Alkoxids, eines Monomethylalkoxids und eines Acetylacetonats eines Metalls, ausgewählt aus der aus Al, Zr, Ti, Si, W, Ce, Sn und Y bestehenden Gruppe, sowie ein Fluoralkylsilan, dessen Konzentration von 0,005 bis 0,30 Mol-% der Gesamtmenge der wenigstens einen Verbindung in Form des Alkoxids, des Monomethylalkoxids und des Acetylacetonats beträgt.

Die zuvorgenannten Vorschläge haben jedoch folgende Nachteile:

Es ist schwierig, die abstossenden Lösungen entsprechend den zuvorgenannten Vorschlägen auf ein Glassubstrat, beispielsweise durch Bürsten von Hand, aufzutragen. Das heißt, die Dicke der auf dem Glassubstrat aufgeschichteten Filme haben die Neigung zu Ungleichmäßigkeiten, wenn die Abstoßlösung auf das Glassubstrat durch Bürsten von Hand aufgebracht wird. Weiterhin ist die Abriebfestigkeit der Filme immer

noch nicht zufriedenstellend.

Schmutzabweisende Beschichtungsmaterialien für Spiegel und Fenster sind aus Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02,233,535 [90,233,535], wie in Chemical Abstracts, Vol. 114 (1991) Abstract no. 191015p zitiert, bekannt. Diese wasser- und ölabstossenden Beschichtungsmaterialien umfassen Perfluoralkylgruppen enthaltende Silanverbindungen, Organopolysiloxane und flüchtige organische Lösungsmittel, weiterhin Säuren. Nach der Zugabe von Wasser zu solch einem schmutzabweisenden Beschichtungsmaterial wäre das erhaltene Produkt jedoch verschieden von dem gemäß der vorliegenden Erfindung gebildeten Reaktionsprodukt. Weiterhin wird ein auf einem Glassubstrat gemäß der vorliegenden Erfindung gebildeter Gelfilm erhitzt, um den Gelfilm in einen Metallocidfilm umzuwandeln, der chemisch an dem Glassubstrat gebunden ist. Ein solches Erhitzen wird gemäß der JP 02 233 535 nicht durchgeführt.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen abriebfesten und wasserabstossenden Beschichtungsfilm bereitzustellen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Mischlösung, welche ein Fluoralkylsilan und ein Metallalkoxid umfaßt, wobei diese Lösung in einfacher Weise auf ein Glassubstrat durch Bürsten von Hand aufgebracht werden kann.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines wasserabstossenden Metallocidfilms auf einem Glassubstrat bereitgestellt, wobei das Verfahren die Stufen umfaßt von:

Mischen eines Alkoxysilans mit einem Fluoralkylsilans im Molverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1 zur Bildung einer Mischlösung;

Verdünnen der Mischlösung mit einem Lösungsmittel derart, daß die Gesamtkonzentration des Alkoxysilans und des Fluoralkylsilans von 1 bis 10 Gew.-% in einer verdünnten Lösung beträgt; Zugabe von Wasser in der Menge von 100 Mol-% bis 1000 Mol-% der Gesamtmenge des Alkoxysilans und des Fluoralkylsilans zu der verdünnten Lösung, so daß das Alkoxysilan und das Fluoralkylsilan unter Bildung eines Sols partiell hydrolysiert werden;

Auftragen des Sols auf das Glassubstrat unter Bildung eines Gelfilms auf dem Glassubstrat; und  
Erhitzen des Gelfilms unter Bildung eines Metalloxidfilms auf dem Glassubstrat.

Bei der vorliegenden Erfindung sind das Fluoralkylsilan und das Alkoxysilan durch die Zugabe von Wasser in der Menge von 100 Mol-% bis 1000 Mol-% der Gesamtmenge des Fluoralkylsilans und des Alkoxysilans partiell hydrolysiert. Daher kann die Mischlösung auf ein Glassubstrat durch Bürsten von Hand aufgetragen werden. Darüber hinaus kann der Beschichtungsfilm gleichmäßig dünn auf einem Glassubstrat gebildet werden, so daß die optischen Eigenschaften des Glassubstrates hierdurch nicht verschlechtert werden. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird der Film daher nicht trübe, selbst wenn der Film auf dem Glassubstrat zerkratzt wird.

#### BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

Gemäß der vorliegenden Erfindung beträgt das Molverhältnis eines Alkoxysilans zu einem Fluoralkylsilan von 1:10 bis 10:1, und bevorzugt von 2:1 bis 8:1. Falls das Verhältnis niedriger als 1/10 ist, wird die Haftfestigkeit des Filmes

auf dem Glassubstrat unzureichend. Dies heißt, der Film neigt zum Abschälen. Falls das Verhältnis höher als 10/1 ist, wird die Dicke des Filmes zu stark. Daher wäre es schwierig, eine das Fluoralkylsilan und das Alkoxy silan enthaltende Mischlösung auf ein Glassubstrat durch Bürsten von Hand wegen der ungleichmäßigen Stärke des Films aufzutragen.

In der vorliegenden Erfindung wird die Mischlösung durch ein Verdünnungsmittel derart verdünnt, daß die Gesamtkonzentration des Alkoxy silans und des Fluoralkylsilans von 1 bis 10 Gew.-% in der verdünnten Lösung beträgt. Falls die Konzentration geringer als 1 Gew.-% ist, wird der Film hinsichtlich der Wasserabstoßeigenschaften unzureichend. Falls die Konzentration größer als 10 Gew.-% ist, besteht die Neigung, daß die Stärke des Films ungleichmäßig wird.

Beispiele von Fluoralkylsilanen gemäß der vorliegenden Erfindung sind:

$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ,  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ,  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ,  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$  und  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ .

Beispiele von Alkoxy silanen gemäß der vorliegenden Erfindung sind:

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ .

Die Alkoxy silane sind auf diese Verbindungen nicht beschränkt, solange sie hydrolysierbar sind.

Beispiele von Verdünnungsmitteln gemäß der vorliegenden Erfindung sind niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol, Butanol und Isopropylalkohol, und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol und Toluol. Die Verdünnungsmittel sind nicht auf diese Verbindungen beschränkt, solange die das Fluoralkyl-

silan und das Alkoxy silan enthaltende Mischlösung hierdurch gleichmäßig verdünnt wird.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird Wasser zu der verdünnten Lösung in der Menge von 100 Mol-% bis 1000 Mol-% der Gesamtmenge des Fluoralkylsilans und des Alkoxy silans zugesetzt. Falls die Menge weniger als 100 Mol-% beträgt, werden das Fluoralkylsilan und das Alkoxy silan nicht ausreichend hydrolysiert. Hierdurch wird die Haftung des Films an dem Glassubstrat verschlechtert. Falls die Menge etwa 1000 Mol-% beträgt, erreicht der Hydrolysegrad das Maximum. Selbst wenn mehr als 1000 Mol-% Wasser zugestzt wird, steigt der Hydrolysegrad daher nicht mehr an.

Bei der vorliegenden Erfindung wird die verdünnte Mischlösung auf das Glassubstrat nach einer geeigneten Beschichtungsmethode wie durch Bürsten, Tauchbeschichten, Aufsprühen, Strömungsbeschichten oder Rotationsbeschichten (spin coating) aufgebracht.

Nach dem Auftrag der verdünnten Mischlösung auf das Glassubstrat wird das beschichtete Glassubstrat für etwa 30 min auf eine Temperatur von nicht niedriger als 100°C und bevorzugt auf eine Temperatur im Bereich von 100 bis 400°C zur Bildung eines Metalloxidfilms hierauf erhitzt. Falls die Temperatur höher als 400°C liegt, besteht die Neigung, daß die Wasserabstoßeigenschaft des Films unzureichend wird. Nach dem Erhitzen ist es wünschenswert, die Oberfläche des Metalloxidfilms mit einem trockenen Tuch wie Flannel sanft abzuwischen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein sehr dünner Metalloxidfilm erhalten werden, dessen Dicke von derjenigen eines monomolekularen Films bis 5 nm reicht. Falls die Dicke weniger als ein monomolekularer Film ist, wird der Metalloxid-

film hinsichtlich der Wasserabstoßfähigkeit ungleichmäßig. Falls die Dicke größer als 5 nm ist, werden die Abriebfestigkeit und die mechanische Dauerhaftigkeit des Metallocidfilms erniedrigt, und die Dicke des Films neigt dazu, ungleichmäßig zu werden. Die Dicke kann beispielsweise durch Auger-Elektronenspektroskopie oder Massenspektroskopie mittels sekundärer Ionen bestimmt werden.

Ein Glassubstrat gemäß der vorliegenden Erfindung ist nicht auf einen spezifischen Typ beschränkt. Dies heißt, das Glassubstrat kann aus einem organischen Glas, gefärbt oder farblos, gekrümmtem Glas oder Flachglas, getempertem Glas oder einem Einzelflachglas oder einem laminierten Flachglas bestehen.

Die vorliegende Erfindung wird unter Bezug auf die folgenden nicht beschränkenden Beispiele erläutert.

#### BEISPIEL 1

Ein Glassubstrat mit Abmessungen von 100 mm x 100 mm Breite und einer Dicke von 2 mm wurde mit einer Bürste gewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Glassubstrat mit Aceton gewaschen und mit einem Flanneltuch abgewischt.

1 g  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  (FAS) als Fluoralkylsilan, hergestellt von Toshiba Silicon Co., wurde mit 0,18 g  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS) als einem Alkoxyd, hergestellt von Kishida Chem. Co., vermischt, um eine Mischlösung zu erhalten. Die Mischlösung wurde mit 50 g Isopropylalkohol verdünnt. Die Gesamtkonzentration von FAS und TEOS in der verdünnten Mischlösung ist in Tabelle 1 gezeigt. Wasser, zu welchem 1,5 g 60%ige Salpetersäurelösung zuvor zugesetzt worden war, wurde mit der verdünnten Mischlösung vermischt, und das Rühren wurde für 30 min bei Zimmertemperatur zur Bildung

eines Sols durch partielle Hydrolyse des Fluoralkylsilans und des Alkoxy silans fortgeführt. 5 bis 6 Tropfen dieses Sols wurden auf die Glassubstratoberfläche mit einer Tropf pipette aufgetropft, und sie wurden dann von Hand auf der Glassubstratoberfläche mit einem Flanneltuch ausgebreitet. Danach wurde das beschichtete Glassubstrat auf eine Temperatur von etwa 250°C für 30 min in einem Elektroofen zur Bildung eines Metallocidfilms hierauf erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Glassubstrat mit einem trockenen Flanneltuch abgewischt.

Dann wurde der Beschichtungszustand des Filmes mit bloßem Auge begutachtet. In der Spalte "Beschichtungszustand" in Tabelle 1 bedeutet "A", daß Ungleichmäßigkeit nicht ersichtlich war; "B" bedeutet, daß Ungleichmäßigkeit etwas sichtbar war, und "C bedeutet, daß der Oxidfilm opak weiß geworden war.

Der Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf dem Film wurde mit einem Kontaktwinkelmeßgerät gemessen, um die Wasserabstoßfähigkeit des Films zu bestimmen. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

#### Beispiele 2-5

Die Beispiele 2-5 sind geringe Modifikationen des Beispiels 1 hinsichtlich der Menge des Alkoxy silans und der 60%igen Salpetersäurelösung, wie in Tabelle 1 gezeigt.

Zusätzlich zu dem zuvor erwähnten Test auf dem Beschichtungszustand und der Messung des Kontaktwinkels, wurde der beschleunigte Bewitterungstest, Due Panel Weather (D. P. W.) auf dem Film der Beispiele 3 und 4 durchgeführt. Bei diesem Bewitterungstest wurde das mit dem Film beschichtete Glassubstrat alternativ einem Dampf mit einer Temperatur von etwa

50°C und einer Feuchtigkeit von 100% für 4 h und UV-Strahlung von 3,0 mW für 8 h ausgesetzt. Nach Ablauf bestimmter Zeitspannen (200, 350 und 550 h) im Test wurde der Kontaktwinkel eines Wassertropfens bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiel 1

Bei diesem Vergleichsbeispiel wurde das Alkooxysilan weggelassen. Die zuvorgenannten Tests wurden bei dem Film des Vergleichsbeispiels 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiele 2-4

Die Vergleichsbeispiele 2-4 sind Modifikationen des Beispiels 1 hinsichtlich der Mengen des Alkooxysilans und der 60%igen Salpetersäurelösung, wie in Tabelle 1 gezeigt.

Der zuvorgenannte Test auf Ungleichmäßigkeit wurde durchgeführt, und der Kontaktwinkel eines Wassertropfens wurde für jeden Film der Vergleichsbeispiele 2-4 gemessen.

Tabelle 1

	FAS (g)	TEOS (g)	Mol- verhältnis (FAS/TEOS)	Isopropyl- alkohol (g)	60% HNO <sub>3</sub> (g)	Gesamtconz. von FAS und TEOS (Gew.-%)	Beschich- tungszustand	Kontakt- winkel (°)
Bsp. 1	1	0,18	1/0,5	50	1,5	2,3	A	110
Bsp. 2	1	0,36	1/1	50	2	2,6	A	110
Bsp. 3	1	1,08	1/3	50	4	4,0	A	110
Bsp. 4	1	1,80	1/5	50	6	5,3	A	110
Bsp. 5	1	3,66	1/10	50	11	8,5	A	110
<hr/>								
Vergl.Bsp.1	1	0	1/0	50	1	2,0	A	110
Vergl.Bsp.2	1	5,50	1/15	50	16	11,5	B	90
Vergl.Bsp.3	1	7,23	1/20	50	21	14,1	C	81
Vergl.Bsp.4	1	7,23	1/20	500	21	1,6	A	68

Tabelle 2

	Kontaktwinkel (°)			
	0 h	200 h	350 h	550 h
Bsp. 3	110	103	102	87
Bsp. 4	110	104	100	95
Vergl.Bsp.1	110	80	62	23

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines wasserabstossenden Metalloxid-films auf einem Glassubstrat, wobei das Verfahren die Stufen umfaßt von:

Mischen eines Alkoxysilans mit einem Fluoralkylsilans im Molverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1 zur Bildung einer Mischlösung;

Verdünnen der Mischlösung mit einem Lösungsmittel derart, daß die Gesamtkonzentration dieses Alkoxysilans und dieses Fluoralkylsilans von 1 bis 10 Gew.-% in einer verdünnten Lösung beträgt;

Zugabe von Wasser in der Menge von 100 Mol-% bis 1000 Mol-% der Gesamtmengen dieses Alkoxysilans und dieses Fluoralkylsilans zu der verdünnten Lösung, so daß dieses Alkoxysilan und dieses Fluoralkylsilan unter Bildung eines Sols partiell hydrolysiert werden;

Auftragen des Sols auf das Glassubstrat unter Bildung eines Gelfilms auf dem Glassubstrat; und

Erhitzen des Gelfilms unter Bildung eines Metalloxidfilms auf dem Glassubstrat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin dieses Alkoxysilan mit diesem Fluoralkylsilan im Molverhältnis dieses Alkoxysilans zu diesem Fluoralkylsilan von 2 : 1 bis 8 : 1 gemischt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Gelfilm auf eine Temperatur im Bereich von 100 bis 400° C erhitzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, worin der auf dem Glassubstrat gebildete Metalloxidfilm eine Dicke im Bereich von monomolekularem Film bis 5 nm hat.
5. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend die Zugabe von Salpetersäure zu der verdünnten Lösung.

6. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Sol auf das Glassubstrat von Hand mit einer Bürste aufgetragen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, worin diese Fluoralkylsilanverbindung aus der aus
  - $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ,
  - $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ,
  - $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ,
  - $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$  und  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$bestehenden Gruppe ausgewählt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, worin dieses Alkoxy silan aus der aus
  - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,
  - $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$bestehenden Gruppe ausgewählt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, worin dieses Lösungsmittel aus der aus niederen Alkoholen und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Gruppe ausgewählt wird.
10. Auf einem Glassubstrat aufgeschichteter wasserabstossender Metalloxidfilm, wobei der Film nach dem Verfahren von Anspruch 1 gebildet worden ist.
11. Wasserabstossendes Mittel, das auf ein Glassubstrat aufgebracht werden soll, wobei das wasserabstossendes Mittel nach einem Verfahren hergestellt wird, welches die Stufen umfaßt von:  
Mischen eines Alkoxy silans mit einem Fluoralkylsilans im Molverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1 zur Bildung einer Mischlösung;  
Verdünnen der Mischlösung mit einem Lösungsmittel derart, daß die Gesamtkonzentration dieses Alkoxy silans und dieses Fluoralkylsilans von 1 bis 10 Gew.-% in einer verdünnten Lösung beträgt; und

Zugabe von Wasser in der Menge von 100 Mol-% bis 1000 Mol-% der Gesamtmengen dieses Alkoxysilans und dieses Fluoralkylsilans zu der verdünnten Lösung, so daß dieses Alkoxysilan und dieses Fluoralkylsilan unter Bildung eines Sols partiell hydrolysiert werden.